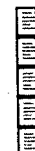


Recording material containing silicone rubber and iron oxide for producing relief printing plates by laser engraving

Patent number: EP1080883
Publication date: 2001-03-07
Inventor: HILLER MARGIT DR (DE); ROOS ROLAND (DE); FAULHABER HEINZ (DE)
Applicant: BASF DRUCKSYSTEME GMBH (DE)
Classification:
- international: B41C1/05; B41N1/06; B41N1/12
- european: B41C1/00; B41N1/06
Application number: EP20000117482 20000812
Priority number(s): DE19991042216 19990903

Also published as:

US 6797455 and
US6511784 (B1)
JP2001121833 (A)
EP1080883 (A3)
DE19942216 (A1)
EP1080883 (B1)

Cited documents:

EP0666184
JP9150589
JP7081025
JP7070548
JP63092486

Report a data error here

Abstract of EP1080883

In a laser-engrable recording material for making relief printing plates, which has a dimensionally stable base, a laser-engrable recording layer containing polymeric binder(s) and absorber(s) for the laser radiation and optionally a covering film, the binder is a silicone rubber and the absorber is an inorganic solid containing iron and/or carbon black. Independent claims are also included for: (a) the production of relief printing plates by removing the covering film if necessary and engraving a relief in the material with a laser; (b) relief printing plates comprising a dimensionally stable base and relief with the cited binder and absorber.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 080 883 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.03.2002 Patentblatt 2002/11

(51) Int Cl.7: **B41C 1/05, B41N 1/06, B41N 1/12**

(21) Anmeldenummer: **00117482.0**

(22) Anmeldetag: **12.08.2000**

(54) **Silikonkautschuk und Eisenoxide enthaltendes Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckplatten mittels Lasergravur**

Recording material containing silicone rubber and iron oxide for producing relief printing plates by laser engraving

Matériau d'enregistrement contenant du caoutchouc de silicone et de l'oxyde de fer pour la production de plaques d'impression en relief par gravure au laser

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **03.09.1999 DE 19942216**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.2001 Patentblatt 2001/10

(73) Patentinhaber: **BASF Drucksysteme GmbH
70469 Stuttgart (DE)**

(72) Erfinder:

- **Hiller, Margit, Dr.
97753 Karlstadt (DE)**
- **Roos, Roland
67240 Bobenheim-Roxheim (DE)**
- **Faulhaber, Heinz
67065 Ludwigshafen (DE)**

(74) Vertreter: **Stark, Vera, Dr. et al
BASF Aktiengesellschaft
Patente, Marken und Lizenzen
67056 Ludwigshafen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 666 184

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 150589 A (TORAY IND INC), 10. Juni 1997 (1997-06-10) & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; & US 6 096 476 A**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 06, 31. Juli 1995 (1995-07-31) & JP 07 081025 A (DAICEL CHEM IND LTD), 28. März 1995 (1995-03-28)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 06, 31. Juli 1995 (1995-07-31) & JP 07 070548 A (ASAHI GLASS CO LTD), 14. März 1995 (1995-03-14)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 325 (M-737), 5. September 1988 (1988-09-05) & JP 63 092486 A (DAINICHI COLOR & CHEM MFG CO LTD), 22. April 1988 (1988-04-22) & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB;**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein lasergravierbares Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckplatten, insbesondere zur Herstellung von Flexodruckplatten, aus einem dimensionsstabilen Träger und einer Aufzeichnungsschicht aus Silikonkautschuken und anorganischen, eisenhaltigen Feststoffen und/oder Ruß als Absorber für Laserstrahlung. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Reliefdruckplatten durch Gravur derartiger Aufzeichnungsmaterialien mittels eines Lasers, sowie Reliefdruckplatten mit einem druckenden Relief aus Silikonkautschuken und anorganischen, eisenhaltigen Feststoffen und/oder Ruß.

[0002] Zunehmend wird die konventionelle Technik zur Herstellung von photopolymeren Hochdruckplatten, Flexodruckplatten oder Tiefdruckplatten durch Auflegen einer photographischen Maske auf ein photopolymeres Aufzeichnungselement, Bestrahlen mit aktinischem Licht durch diese Maske sowie Auswaschen der nicht polymerisierten Bereiche des belichteten Elementes mit einer Entwicklerflüssigkeit durch Techniken ersetzt, bei denen Laser zur Anwendung kommen. Hierbei sind im wesentlichen zwei verschiedene Techniken zu unterscheiden:

[0003] Einerseits ist es bekannt, photopolymere Reliefdruckplatten mit laserbeschreibbaren Schichten zu versehen. Diese bestehen bspw. aus einem Bindemittel, in dem Ruß dispergiert ist. Durch Bestrahlung mit einem IR-Laser kann diese Schicht ablatiert und ein Bild in die Schicht geschrieben werden. Die Bildinformation wird dabei direkt vom Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Aus der laserablatierbaren Schicht wird somit eine Maske erzeugt, die direkt auf der photopolymeren Druckplatte haftet. Ein fotografisches Negativ wird nicht mehr benötigt. Anschließend wird die Druckplatte in üblicher Art und Weise belichtet und entwickelt, wobei auch die Reste der laserbeschreibbaren Schicht entfernt werden.

[0004] Bei der Laser-Direktgravur hingegen, werden Vertiefungen mit Hilfe eines ausreichend leistungsstarken Lasers, insbesondere mittels eines IR-Lasers, direkt in eine dazu geeignete Platte eingraviert, wodurch ein zum Drucken geeignetes Relief gebildet wird. Nachfolgende Photopolymerisation und Entwicklung der Platte sind nicht notwendig.

[0005] Ein wesentlicher Unterschied zwischen den geschilderten Techniken liegt in der Menge des Materials, welches entfernt werden muss. Während die obengenannten, laserbeschreibbaren Schichten üblicherweise nur wenige µm dick sind, so dass nur geringe Mengen der Materialien, aus denen die IR-ablative Schicht besteht, entfernt werden müssen, müssen bei der Laser-Direktgravur große Mengen des Materials, aus dem das druckende Relief besteht, entfernt werden. Eine typische Flexodruckplatte ist beispielsweise zwischen 0,5 und 7 mm dick und die nichtdruckenden Vertiefungen in der Platte sind zwischen 300 µm und 3 mm tief.

[0006] Wesentlich für die Qualität des durch Lasergravur erhaltenen Druckreliefs ist vor allem, dass das Material bei Laserbestrahlung möglichst ohne vorheriges Aufschmelzen direkt in die Gasphase übergeht, weil ansonsten Schmelzränder um die Vertiefungen in der Platte herum gebildet werden. Derartige Schmelzränder führen zu einer erheblichen Verschlechterung des Druckbildes und vermindern die Auflösung der Druckplatte und des Druckbildes.

[0007] Für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist entscheidend, dass die Empfindlichkeit des Aufzeichnungsmaterials gegenüber Laserstrahlung möglichst hoch ist, so dass das Material möglichst schnell lasergraviert werden kann. In diesem Zusammenhang ist allerdings zu beachten, dass die lasergravierbare Schicht auch die für Reliefdruckplatten wichtigen Anwendungseigenschaften wie bspw. Elastizität, Härte, Rauigkeit, Farbannahme oder geringe Quellbarkeit in Druckfarben aufweisen muss. Das Optimieren des Materials im Hinblick auf optimale Lasergravierbarkeit darf keinesfalls zu einer Beeinträchtigung der besagten Anwendungseigenschaften führen.

[0008] Materialien zur Herstellung von Reliefdruckplatten mittels Laser-Direktgravur sind prinzipiell bekannt.

[0009] US 3,549,733 offenbart ein Aufzeichnungsmaterial aus Polyoxymethylen oder Polychloral zur Herstellung von Druckplatten mittels Lasergravur. Zusätzlich können Glasfaser oder Rutil als Füllstoffe eingesetzt werden.

[0010] DE-A 196 25 749 offenbart eine nahtlose Druckform (Sleeve) für den rotativen Flexodruck, bei dem die Elastomerschicht aus einem kalthärtenden Siliconpolymer oder einem Siliconfluoropolymer sowie Aluminiumhydroxid als Füllstoff gebildet wird.

[0011] Die Empfindlichkeit der beiden Systeme gegenüber Laserstrahlung läßt jedoch zu wünschen übrig, so dass die bildmäßige Gravierung der Druckplatte lange dauert.

[0012] EP-A 710 573 offenbart eine lasergravierbare Druckplatte aus einem Polyurethan-Elastomer, Nitrocellulose und Ruß. Die hohen Mengen an nicht elastomerer Nitrocellulose (25 bis 45 Gew% der laserempfindlichen Schicht) bereiten jedoch Schwierigkeiten bei der Herstellung von Flexodruckplatten.

[0013] EP-A 640 043 und EP-A 640 044 offenbaren einschichtige bzw. mehrschichtige elastomere lasergravierbare Elemente zur Herstellung von Flexodruckplatten. Die offenbarten Elemente bestehen aus "verstärkten" elastomeren Schichten. Als Bindemittel kommen für Flexodruckplatten typische thermoplastische Elastomere wie bspw. SBS, SIS oder SEBS-Blockcopolymer zur Anwendung. Die sogenannte Verstärkung wird entweder durch Füllstoffe, photochemische Vernetzung oder thermochemische Vernetzung oder Kombinationen davon erreicht. Darüber hinaus kann die Schicht optional IR-Strahlung absorbierende Substanzen enthalten. Bevorzugtes IR-absorbierendes Material ist Ruß, der auch gleichzeitig als Füllstoff wirkt. Beim Gravieren von Elementen mit thermoplastischen Elastomeren als Bindemitteln mit IR-Lasern bilden sich jedoch leicht Schmelzränder, die zu Störungen im Druckbild führen.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Material zur Herstellung von Reliefdruckplatten mittels Lasergravur zu finden, das eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung aufweist und mit dem Reliefdruckplatten ohne Schmelzränder hergestellt werden können.

[0015] Dementsprechend wurde ein lasergravierbares Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckplatten, insbesondere zur Herstellung von Flexodruckplatten aus einem dimensionsstabilen Träger und einer Aufzeichnungsschicht aus Siliconkautschuken und anorganischen, eisenhaltigen Feststoffen und/oder Ruß als Absorber für Laserstrahlung gefunden. Weiterhin wurden ein Verfahren zur Herstellung von Reliefdruckplatten durch Gravur derartiger Aufzeichnungsmaterialien mittels eines Lasers sowie Reliefdruckplatten mit einem druckenden Relief aus Siliconkautschuken und anorganischen, eisenhaltigen Feststoffen und/oder Ruß als Absorber für Laserstrahlung gefunden.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial ist eine laseri gravierbare Schicht gegebenenfalls mit einer Haftschrift auf einem dimensionsstabilen Träger aufgebracht. Beispiele geeigneter dimensionsstabiler Träger sind Platten, Folien sowie konische und zylindrische Röhren (sleeves) aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polycarbonat, gegebenenfalls auch Gewebe und Vliese, wie Glasfasergewebe sowie Verbundmaterialien aus Glasfasern und Kunststoffen. Als dimensionsstabile Träger kommen insbesondere dimensionsstabile Trägerfolien wie beispielsweise Polyesterfolien, insbesondere PET- oder PEN-Folien in Frage.

[0017] Unter dem Begriff "lasergravierbar" ist zu verstehen, dass die Schicht die Eigenschaft besitzt, Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines IR-Lasers, zu absorbieren, so dass sie an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst wird. Vorzugsweise wird die Schicht dabei ohne vorher zu Schmelzen verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, so dass ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt werden. Die Erfindung umfaßt aber auch, die Rückstände der bestrahlten Schicht nachträglich mechanisch zu entfernen, so z.B. durch Abstrahlen mit einer Flüssigkeit oder einem Gas oder auch beispielsweise durch Absaugen.

[0018] Die lasergravierbare Schicht umfasst mindestens einen Siliconkautschuk als Bindemittel. Siliconkautschuke werden durch geeignete Vernetzung von Siliconpolymeren gebildet und sind kommerziell erhältlich. Je nach Art der Vernetzung wird zwischen heißhärtenden Siliconkautschuken (HV-Typen), kalthärtenden Einkomponenten-Siliconkautschuken (RTV-1-Typen), kalthärtenden Zweikomponenten-Siliconkautschuken (RTV-2-Typen) oder Flüssigsiliconkautschuken (LSR-Typen) unterschieden. Eine zusammenfassende Darstellung von Siliconkautschuken und der verschiedenen Aushärtetechniken findet sich beispielsweise in "Rubbers - 5.1. Silicone Rubbers", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998, Electronic Release. Der Fachmann trifft unter den verschiedenen Typen von Siliconkautschuken unter Berücksichtigung der gewünschten Eigenschaften des druckenden Reliefs eine geeignete Auswahl. Um ein zur Herstellung einer Flexodruckplatte geeignetes lasergravierbares Aufzeichnungselement herzustellen, wird der Fachmann beispielsweise einen weicheeren Kautschuk wählen, während er zur Herstellung einer Hoch- oder Tiefdruckplatte härtere Typen wählen wird. Es können auch Gemische mehrerer Siliconkautschuke eingesetzt werden.

[0019] Die Eigenschaften von Siliconkautschuken können darüber hinaus auch durch Zusatzstoffe wie Füllstoffe oder Weichmacher beeinflusst werden. Kommerziell erhältliche Siliconkautschuke enthalten insbesondere bis zu 50 Gew. % an pyrogener oder gefällter, unmodifizierter oder organisch modifizierter Kieselsäure, Quarz oder Tonerde als Füllstoffe. Derartige Zusatzstoffe handelsüblicher Siliconkautschuke sollen im Rahmen dieser Erfindung als im Begriff Siliconkautschuk inbegriffen verstanden werden.

[0020] Weiterhin können auch Siloxan-Blockcopolymere mit Siloxanblöcken und thermoplastischen Hartsegmenten eingesetzt werden. Beispiele für derartige Hartsegment-Blöcke sind Polycarbonat-, Polysulfon- oder Polyimid-Segmente. Derartige Block-Copolymere weisen die Eigenschaften thermoplastischer Elastomere auf und sollen im Rahmen dieser Erfindung ebenfalls als im Begriff Siliconkautschuk inbegriffen verstanden werden.

[0021] Die lasergravierbare Schicht kann darüber hinaus auch noch weitere, von Siliconkautschuk verschiedene polymere Bindemittel enthalten. Derartige zusätzliche Bindemittel können beispielsweise zur gezielten Steuerung der Eigenschaften der elastomeren Schicht eingesetzt werden. Voraussetzung für den Zusatz weiterer Bindemittel ist, dass sie mit dem Siliconkautschuk verträglich sind. Beispielsweise eignen sich andere Kautschuke wie Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke als zusätzliche Bindemittel. Die Menge an zusätzlichen Bindemitteln wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften gewählt. Im Regelfalle sollten aber nicht mehr als 25 Gew.-% bzgl. der Gesamtmenge der eingesetzten Bindemittel, bevorzugt nicht mehr als 10 Gew. % derartiger zusätzlicher Bindemittel eingesetzt werden.

[0022] Die erfindungsgemäße Aufzeichnungsschicht umfasst weiterhin einen anorganischen, eisenhaltigen Feststoff und/oder Ruß als Absorber für Laserstrahlung. Es können auch Gemische mehrerer Absorber für Laserstrahlung eingesetzt werden. Geeignete Absorber für Laserstrahlung weisen eine hohe Absorption im Bereich der Laserwellenlänge auf. Insbesondere sind Absorber geeignet, die eine hohe Absorption im nahen Infrarot, sowie im längerwelligen VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Derartige Absorber eignen sich besonders zur Absorption von

Strahlung von Nd-YAG-Lasern (1064 nm) sowie von IR-Diodenlasern, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen.

[0023] Geeignete eisenhaltige Feststoffe sind insbesondere intensiv gefärbte Eisenoxide. Derartige Eisenoxide sind kommerziell erhältlich und werden üblicherweise als Farbpigmente oder als Pigmente für die magnetische Aufzeichnung eingesetzt. Geeignete Absorber für Laserstrahlung sind bspw. FeO, Goethit α -FeOOH, Akaganait β -FeOOH, Lepidokrokit γ -FeOOH, Hämatit α -Fe₂O₃, Maghämilit γ -Fe₂O₃, Magnetit Fe₃O₄ oder Berthollide. Weiterhin können dotierte Eisenoxide oder Mischoxide von Eisen mit anderen Metallen eingesetzt werden. Beispiele für Mischoxide sind Umbra Fe₂O₃ x n MnO₂ oder Fe_xAl_(1-x)OOH, insbesondere verschiedene Spinellschwarz-Pigmente wie bspw. Cu(Cr, Fe)₂O₄, Co(Cr, Fe)₂O₄ oder Cu(Cr, Fe, Mn)₂O₄. Beispiele für Dotierungsstoffe sind beispielsweise P, Si, Al, Mg, Zn oder Cr. Derartige Dotierungsstoffe werden im Regelfalle in geringen Mengen im Zuge der Synthese der Oxide zugegeben, um Partikelgröße und Partikelform zu steuern. Die Eisenoxide können auch beschichtet sein. Derartige Beschichtungen können beispielsweise aufgebracht werden, um die Dispergierbarkeit der Partikel zu verbessern. Diese Beschichtungen können beispielsweise aus anorganischen Verbindungen wie SiO₂ und/oder AlOOH bestehen. Es können aber auch organische Beschichtungen, bspw. organische Haftvermittler wie Aminopropyl(trimethoxy)silan aufgebracht werden. Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind FeOOH, Fe₂O₃ sowie Fe₃O₄, ganz besonders bevorzugt ist Fe₃O₄.

[0024] Die Größe der eingesetzten eisenhaltigen, anorganischen Feststoffe, insbesondere der Eisenoxide wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials ausgewählt. Feststoffe mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von mehr als 10 µm sind aber im Regelfalle ungeeignet. Da insbesondere Eisenoxide anisometrisch sind, bezieht sich diese Angabe auf die längste Achse. Bevorzugt ist die Partikelgröße kleiner als 1 µm. Es können auch sogenannte transparente Eisenoxide eingesetzt werden, die eine Partikelgröße von weniger als 0,1 µm und eine spezifische Oberfläche von bis zu 150 m²/g aufweisen.

[0025] Weiterhin als Absorber für Laserstrahlung geeignete eisenhaltige Verbindungen sind Eisenmetallpigmente. Geeignet sind insbesondere nadelförmige oder reiskornförmige Pigmente mit einer Länge zwischen 0,1 und 1 µm. Derartige Pigmente sind als Magnetpigmente für die magnetische Aufzeichnung bekannt. Neben dem Eisen können auch noch weitere Dotierungsstoffe wie Al, Si, Mg, P, Co, Ni, Nd oder Y vorhanden sein, oder die Eisenmetallpigmente können damit beschichtet sein. Eisenmetallpigmente sind zum Schutz vor Korrosion oberflächlich anoxidiert und bestehen aus einem ggf. dotierten Eisenkern und einer ggf. dotierten Eisenoxidhülle.

[0026] Geeignete Ruße als Absorber für Laserstrahlung sind insbesondere feinteilige Rußsorten mit einer Partikelgröße zwischen 10 und 50 nm.

[0027] Die Menge des zugesetzten Absorbers wird vom Fachmann je nach dem jeweils eingesetzten Material und nach den gewünschten Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials gewählt. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass die als Absorber zugesetzten

[0028] Feststoffe neben der Lasergravierbarkeit beispielsweise auch die mechanischen Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials wie dessen Härte oder andere Eigenschaften wie beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen. Soll also beispielsweise eine im Vergleich zu Flexodruckplatten härtere Hochdruck- oder Tiefdruckplatte hergestellt werden, so wird der Fachmann im Regelfalle eher höhere Anteile von Füllstoffen auswählen als wenn die Herstellung einer Flexoplate beabsichtigt ist.

[0029] Im Regelfalle sind aber mehr als 45 Gew.% Absorber bzw. Gemische verschiedener Absorber für Laserstrahlung bzgl. der Summe aller Bestandteile der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht ungeeignet. Bevorzugt beträgt die Menge des Absorber für Laserstrahlung 0,1 bis 20 Gew. % und besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew. %.

[0030] Die lasergravierbare Aufzeichnungsschicht kann über den Absorber für Laserstrahlung hinaus auch noch weitere anorganische Materialien, insbesondere Oxide oder Oxidhydrate von Metallen als Füllstoff umfassen. Diese Füllstoffe dienen beispielsweise zur Steuerung der mechanischen Eigenschaften oder der Druckeigenschaften der Schicht. Hierbei ist insbesondere SiO₂ zu nennen, welches häufig bereits Bestandteil kommerziell erhältlicher Siliconkautschuke ist. Weiterhin können beispielsweise TiO₂, Metallboride, -carbide, -nitride, -carbonitride, -oxide oder Oxide mit Bronze-Struktur eingesetzt werden.

[0031] Weiterhin kann die lasergravierbare Aufzeichnungsschicht auch noch Hilfsstoffe und Zusatzstoffe umfassen. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind Farbstoffe, Weichmacher, Dispergierhilfsmittel oder Haftvermittler.

[0032] Die Dicke der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Druckplatte geeignet gewählt. Das lasergravierbare Aufzeichnungselement kann auch mehrere lasergravierbare Aufzeichnungsschichten verschiedener Zusammensetzung übereinander umfassen.

[0033] Optional kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungselement auch eine dünne Oberschicht auf der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht umfassen. Durch eine derartige Oberschicht können für das Druckverhalten und Farbübertrag wesentliche Parameter wie Rauigkeit, Abrasivität, Oberflächenspannung, Oberflächenklebrigkeit oder Lösungsmittelbeständigkeit an der Oberfläche verändert werden, ohne die relieftypischen Eigenschaften der Druckform wie beispielsweise Härte oder Elastizität zu beeinflussen. Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften können

also unabhängig voneinander verändert werden, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Die Oberschicht umfasst als polymeres Bindemittel vorzugsweise ebenfalls einen Siliconkautschuk, sie kann aber auch bspw. in bekannter Art und Weise SIS- oder SBS-Blockcopolymere umfassen. Die Oberschicht kann einen Absorber für Laserstrahlung enthalten ohne dass dies unbedingt erforderlich ist. Die Zusammensetzung der Oberschicht ist nur insofern beschränkt, als die Lasergravierung der sich darunter befindenden lasergravierbaren Schicht nicht beeinträchtigt werden darf und die Oberschicht mit dieser zusammen entfernbar sein muß. Die Oberschicht sollte dünn gegenüber der lasergravierbaren Schicht sein. In aller Regel übersteigt die Dicke der Oberschicht nicht 100 µm, bevorzugt liegt die Dicke zwischen 5 und 80 µm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 µm.

[0034] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungselement optional auch eine nicht lasergravierbare Unterschicht umfassen, die sich zwischen dem Träger und der lasergravierbaren Schicht befindet. Mit derartigen Unterschichten können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne die relieftypischen Eigenschaften der Druckform zu beeinflussen. Die Unterschicht kann als Bindemittel ebenfalls Siliconkautschuke oder auch andere Polymere umfassen.

[0035] Des Weiteren kann das lasergravierbare Aufzeichnungselement optional gegen mechanische Beschädigung durch eine, beispielsweise aus PET bestehende Schutzfolie geschützt werden, die sich auf der jeweils obersten Schicht befindet.

[0036] Die Herstellung der erfindungsgemäßen lasergravierbaren Aufzeichnungselemente richtet sich nach der Art des verwendeten Siliconkautschuks. Wesentlich für die Qualität des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist es, dass der Absorber für die Laserstrahlung und alle weiteren Komponenten gleichmäßig im Siliconkautschuk eingearbeitet sind, damit ein homogenes Aufzeichnungsmaterial entsteht. Sie können beispielsweise hergestellt werden, indem man das Ausgangspolymer in einem geeigneten Lösungsmittel wie bspw. Toluol löst, den Absorber optional unter Zusatz weiterer Hilfsstoffe darin dispergiert, die erhaltene Dispersion auf eine geeignete Trägerfolie aufgießt, das Lösungsmittel abdampfen läßt und das Siliconpolymer vernetzen läßt. Diese Methode ist insbesondere bei der Verwendung eines kalthärtenden Einkomponenten-Systems vorteilhaft. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien beispielsweise hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten ohne Zusatz von Lösemitteln in einem Dispergieraggregat, wie bspw. einem Kneter oder Extruder intensiv miteinander vermischt und zu einer Platte durch Pressen, Extrudieren, Rundextrudieren, Spritzgießen, oder durch eine geeignete Kombination von Maßnahmen zu einer Platte ausformt. Je nach Typ der verwendeten Siliconkautschuks wird bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen ausgehärtet. Der Herstellprozess kann auch noch Nachbehandlungsschritte wie beispielsweise Kalandrieren oder Schleifen umfassen. Derartige Schritte werden vorteilhaft eingesetzt, um eine möglichst glatte Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials zu erhalten.

[0037] Die erfindungsgemäßen lasergravierbaren Aufzeichnungsmaterialien dienen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckplatten. Das Verfahren umfasst, dass zunächst die Deckfolie - falls vorhanden - abgezogen wird. Im folgenden Verfahrensschritt wird ein druckendes Relief in das Aufzeichnungsmaterial mittels eines Lasers eingraviert. Vorteilhaft werden Bildelemente eingraviert, bei denen die Flanken der Bildelemente zunächst senkrecht abfallen und sich erst im unteren Bereich des Bildelementes verbreitern. Dadurch wird eine gute Versockelung der Bildpunkte bei dennoch geringer Tonwertzunahme erreicht. Es können aber auch andersartig gestaltete Flanken der Bildpunkte eingraviert werden.

[0038] Zur Lasergravur eignen sich insbesondere Nd-YAG-Laser (1064 nm), IR-Diodenlaser, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen, sowie CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm. Es können aber auch Laser mit kürzeren Wellenlängen eingesetzt werden, vorausgesetzt der Laser weist eine ausreichende Intensität auf. Beispielsweise kann auch ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden. Derartige Laserapparaturen sind kommerziell erhältlich. Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus den Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

[0039] Vorteilhaft kann die Lasergravur in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases, insbesondere von Luft durchgeführt werden. Das sauerstoffhaltige Gas kann dabei während der Gravur über das Aufzeichnungselement geblasen werden. Ein vergleichsweise sanfter Gasstrom kann bspw. mit Hilfe eines Ventilators erzeugt werden. Es kann aber auch mit Hilfe einer geeigneten Düse ein stärkerer Strahl über das Aufzeichnungsmaterial geblasen werden. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass losgelöste feste Bestandteile der Schicht wirkungsvoll entfernt werden können.

[0040] Optional kann die erhaltene Druckplatte noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Die Druckplatte kann beispielsweise mit einer Bürste gereinigt werden. Dieser Reinigungsprozess kann durch ein geeignetes wässriges und/oder organisches Lösungsmittel unterstützt werden. Ein geeignetes Lösungsmittel wird vom Fachmann unter der Maßgabe gewählt, dass es die Reliefschicht nicht lösen oder stark anquellen darf. Die Reinigung kann aber beispielsweise auch mit Druckluft oder durch Absaugen erfolgen.

[0041] Wenngleich die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien für die Lasergravur vorgesehen sind, so umfaßt die vorliegende Erfindung aber auch, die Aufzeichnungsmaterialien mechanisch zu gravieren, also beispielsweise

mittels geeigneter Messer oder sonstiger Gravierwerkzeuge.

[0042] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden Reliefdruckplatten erhalten, deren druckendes Relief die gleiche Zusammensetzung aufweist, wie die lasergravierbare Aufzeichnungsschicht des obengenannten Aufzeichnungselementes.

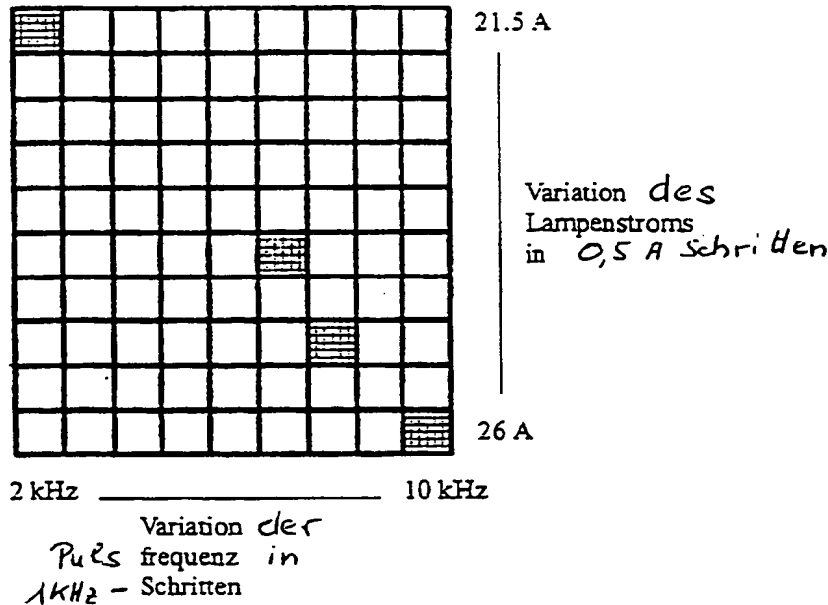
5 [0043] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass dadurch deren Umfang beschränkt wird.

Experimentelles:

10 [0044] Zur Durchführung der Gravierversuche wurde ein gepulster Nd-YAG-Laser (Typ: FOBA-LAS 94S, Fa. Foba GmbH, Elektronik + Lasersysteme) mit einer Wellenlänge von 1064 nm eingesetzt. Es wurde eine Modenblende von 2 mm verwendet, die Geschwindigkeit des Laserstrahls betrug 100 mm/s.

[0045] Es wurde ein Muster aus 90 quadratischen Gravurelementen mit einer Kantenlänge von jeweils 2 mm in die Aufzeichnungsmaterialien eingraviert. Die Gravurelemente waren jeweils durch dünne Stege nicht gravierten Materials voneinander getrennt (siehe Abbildung 1). Von Gravurelement zu Gravurelement wurden einerseits die Laserleistung (durch Veränderung des Lampenstromes) wie auch die Pulsfrequenz des Lasers schrittweise erhöht. Das Eingravieren des gesamten Musters in das Aufzeichnungsmaterial dauerte ca. 60 s. Es wurde jeweils die Tiefe von 4 Elementen, darunter die Elemente mit niedrigster Laserleistung und geringster Pulsfrequenz sowie mit höchster Laserleistung und höchster Pulsfrequenz ausgewertet. Die jeweiligen Daten sind in Tabelle 1 angegeben.

20 [0046] Abbildung 1: Lasermuster; die schraffierten Bereiche wurden jeweils in Bezug auf die Gravurtiefe ausgewertet.



Beispiel 1

Heißvernetzender Siliconkautschuk

50 [0047] 96 Gewichtsteile eines heißvernetzenden (HTV-) Siliconkautschuks (Elastosil® R, Typ. R 300/30S, Fa. Wacker) wurden mit 2 Gewichtsteilen eines Starters (Lucidol S50S, Dibenzoylperoxid in Siliconöl, Fa. Wacker) und 2 Gewichtsteilen eines vordispersierten Eisenoxides (Typ H1, Fa. Wacker, 60 Gew.% Fe_2O_3 in 40 Gew.% Siliconkautschuk) versetzt, und die Komponenten wurden intensiv miteinander vermischt, bis eine homogene Masse entstanden war. Durch Kalandrieren wurde ein "Fell" erzeugt, welches anschließend in einer Presse zu einer Platte verarbeitet und bei 55 135°C / 50 bar für 10 min vernetzt wurde. Je nach verwendetem Pressrahmen wurden Platten einer Dicke von 1 bis 10 mm erhalten. Anschließend wurde 4 Stunden bei 200°C getempert. Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben bei verschiedenen Pulsfrequenzen und Lampenstromstärken ablatiert. Die einzelnen Elemente waren sauber und ohne Schmelzränder eingraviert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 2

[0048] Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde als heißvernetzender Siliconkautschuk anstelle des Typs R 300/30S der Typ R 201/80, der einen höheren Füllstoffanteil, eine höhere Vernetzung und eine höhere Shore-Härte aufweist eingesetzt. Die Vernetzung wurde bei 150°C durchgeführt.

Beispiel 3

Kaltvernetzender Einkomponenten-Siliconkautschuk

[0049] 10 Gewichtsteile feinteiliges α -Fe₂O₃ wurden in einer Mischung aus Siliconöl und Toluol vordispersiert, zu 90 Gewichtsteilen eines kaltvernetzenden Einkomponenten- (RTV-1-) Siliconkautschuks (Elastosil® E 41, spaltet beim Aushärten Essigsäure ab, Fa. Wacker) gelöst in Toluol (20 Gew. % bzgl. Elastosil) zugegeben und die Mischung aus Siliconkautschuk und Füllstoff intensiv gerührt. Die Mischung wurde auf einer PET-Folie ausgerakelt, das Lösungsmittel abgedampft und anschließend bei Raumtemperatur aushärten gelassen. Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben bei verschiedenen Pulsfrequenzen und Lampenstromstärken ablatiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiele 4 bis 9

[0050] Beispiel 3 wurde wiederholt, nur wurden andere Eisenoxide als Füllstoff eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiele 10 bis 12

[0051] Beispiel 3 wurde wiederholt, nur wurden als Füllstoffe Ruß bzw. Gemische aus α -Fe₂O₃ und Ruß (Printex U, Fa. Degussa) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 13

Kaltvernetzender Zweikomponenten-Siliconkautschuk (RTV-2)

[0052] 98 Gewichtsteile einer 1,5 Gewichtsteile Fe₂O₃ enthaltenden Komponente A des Zweikomponenten-Siliconkautschuks (Elastosil® RT 426, Fa. Wacker, München) wurden mit 2 Gewichtsteilen der Komponente B (Härter T-40, Fa. Wacker) intensiv gemischt. Die Mischung wurde zu einer Platte ausgegossen und härtete bei Raumtemperatur aus.

[0053] Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben bei verschiedenen Pulsfrequenzen und Lampenstromstärken ablatiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 14

[0054] Es wurde wie in Beispiel 13 vorgegangen, nur wurden 97 Gewichtsteile A und 3 Gewichtsteile B eingesetzt.

[0055] Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben bei verschiedenen Pulsfrequenzen und Lampenstromstärken ablatiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 15

[0056] Es wurde wie in Beispiel 13 vorgegangen, nur wurden 96 Gewichtsteile A und 4 Gewichtsteile B eingesetzt.

[0057] Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben bei verschiedenen Pulsfrequenzen und Lampenstromstärken ablatiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 16

[0058] Ein rußbeschichtetes, eisenhaltiges silikatisches Pigment (Ebony Novacite® Malvern Minerals Company, Eisengehalt ca. 1,6 % Kohlenstoff ca. 3 %) wurde in der A-Komponente des Siliconkautschuks Elastosil® RT 601 (Fa. Wacker) durch Zusatz von SAZ-Kugeln 6h unter Verwendung einer Schüttelmaschine (Red Devil) dispersiert. Die Dispersion wurde anschließend so mit Elastosil® RT 601-A und Elastosil® RT 601-B gemischt, dass ein Verhältnis der A-Komponente zur B-Komponente von 9:1 erhalten wurde. Die Mischung enthielt 10 Gew.-% des Pigments. Die Mischung wurde in eine Form gegossen und ausgehärtet.

[0059] Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben bei verschiedenen Pulsfrequenzen und Lampenstromstärken ablatiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 17

Verwendung von Flüssigsilikonkautschuk

[0060] Elastosil® LR 3094/60 A wurde mit der B-Komponente im Verhältnis 1:1 sowie zusätzlichem Ruß (Bei Raumtemperatur) gemischt (die A-Komponente enthält bereits Ruß) und die schwarze Masse in Formen gegossen. Der Gesamtgehalt an Ruß betrug 10 Gew.-%. Anschließend wurde 3h bei 150°C im Trockenschrank vernetzt.

[0061] Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben bei verschiedenen Pulsfrequenzen und Lampenstromstärken ablatiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0062] Mit den erhaltenen Flexodruckplatten wurden Drucktests mit verschiedenen Flexodruckfarben durchgeführt. Es wurden sowohl UV-härtbare Druckfarben (UV Flexocure 300, Akzo Nobel) als auch lösemittelbasierende und wasserbasierende Flexodruckfarben eingesetzt. Farbübertrag und Auflösung des Druckes waren gut.

Vergleichsbeispiel 1

[0063] Beispiel 3 wurde wiederholt, ohne dass Eisenoxid als Füllstoff zugesetzt wurde. Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben einem Laserstrahl verschiedener Pulsfrequenz und Lampenstromstärke ausgesetzt. Die erhaltene Platte war nicht lasergravierbar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiele 2, 3

[0064] Beispiel 3 wurde wiederholt, nur wurden als Füllstoff die farblosen anorganischen Materialien Al_2O_3 und $Al(OH)_3$ eingesetzt. Die erhaltene Platte war nicht lasergravierbar. Das Material war nur aufgeschäumt und teilweise schwarz verfärbt.

Vergleichsbeispiel 4

[0065] Beispiel 3 wurde wiederholt, nur wurde als Füllstoff farblores TiO_2 eingesetzt. Die Platte war zwar lasergravierbar, aber die Empfindlichkeit der Platte gegenüber dem Laser war geringer als bei Beispiel 3.

Vergleichsbeispiel 5

[0066] 15 Gewichtsteile Ruß wurden mit 85 Gewichtsteilen Naturkautschuk in einem Knetter intensiv miteinander vermischt anschließend kalandriert. Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben bei verschiedenen Pulsfrequenzen und Lampenstromstärken ablatiert. Die Platte ließ sich nur schlecht ablatieren. Die eingravierten Elemente wiesen Schmelzränder auf. Des Weiteren nahm die Oberflächenklebrigkeit der Platte durch die Bestrahlung mit dem Laser zu. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 6

[0067] Es wurde wie in Vergleichsbeispiel 2 vorgegangen, nur enthielt der Naturkautschuk 2,4 % S als Vernetzer und wurde 20 min bei 140°C und 50 bar in einer Presse vernetzt. Die Dicke der Platte betrug 4 mm. Die eingravierten Elemente wiesen Schmelzränder auf und die Oberflächenklebrigkeit stieg an.

Vergleichsbeispiel 7

[0068] Gemäß der Lehre von EP-A 640 043 wurden 10 Gewichtsteile Ruß (Printex U, Fa. Degussa) und 90 Gewichtsteile eines Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren (Kraton®1161, Fa. Shell) in einem Knetter intensiv miteinander vermischt und bei 150°C und 150 bar in einer Presse zu einer Platte ausgeformt. Die erhaltene Platte wurde anschließend wie oben beschrieben bei verschiedenen Pulsfrequenzen und Lampenstromstärken ablatiert. Die Empfindlichkeit war deutlich besser als bei Vergleichsversuchen 5 und 6, jedoch wiesen die eingravierten Elemente Schmelzränder auf. Die Oberflächenklebrigkeit der lasergravierten Platte war höher als vor der Laserbestrahlung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Bsp.- Nr.	Kautschuk	Füllstoff		Gravurtiefe [µm]					Bemer- kungen
		Art	Menge [Gew. %]	21,5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz		
Bsp. 1	heißvernetzend, Elastosil® R 300/30S	Fe ₂ O ₃	1,2 %	86	435	545	650		
Bsp. 2	heißvernetzend, Elastosil® R 201/80	Fe ₂ O ₃	1,2 %	100	430	490	650		
Bsp. 3	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃	10 %	145	570	700	> 930		
Bsp. 4	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ (Bayferrox 160 FS)	10 %	145	525	> 710	> 710		
Bsp. 5	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ (Bayferrox 105 M)	10 %	114	490	590	> 720		
Bsp. 6	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	α-FeOOH (Bayferrox 3910)	10 %	128	500	590	715		
Bsp. 7	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ (Sicotrans L 2915 D)	10 %	100	550	> 690	> 690		
Bsp. 8	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ (Sicotrans L 2715 D)	10 %	80	600	> 690	> 690		
Bsp. 9	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	Fe ₃ O ₄ (Magnet- schwarz Black DK 8569)	10 %	135	> 690	> 690	> 690		
Bsp. 10	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	Ruß	10 %	250	500	> 710	> 710		
Bsp. 11	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ + Ruß	5% + 5%	186	580	640	> 860		
Bsp. 12	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ + Ruß	10% + 10 %	160	490	550	> 750		
Bsp. 13	kaltvernetzend (RTV-2), Elastosil® RT 426	Fe ₂ O ₃	1,5 %	168	485	585	615	2 Gew. % Härter	
Bsp. 14	kaltvernetzend (RTV-2), Elastosil® RT 426	Fe ₂ O ₃	1,5 %	160	470	560	640	3 Gew. % Härter	

Bsp.- Nr.	Kautschuk	Füllstoff		Gravurtiefe [μm]				Bemer- kungen
		Art	Menge [Gew. %]	21,5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz	
Bsp. 15	kaltvernetzend (RTV-2), Elastosil® RT 426	Fe_2O_3	1,5 %	180	510	610	645	4 Gew. % Härter
Bsp. 16	kaltvernetzend (RTV-2), Elastosil® RT 601	Ebony Novacite®	10 %	300	1120	1245	1480	
Bsp. 17	Elastosil® LR 60	Ruß	10 %	600	1350	1600	1630	

Tabelle 1: Ergebnisse der Versuche, ">" bedeutet, dass das gesamte Material bis zur Trägerfolie ablatiert wurde, bei Verwendung einer dickeren Platte könnten also noch tiefere Strukturen eingraviert werden.

Bsp.-Nummer	Kautschuk	Füllstoff		Gravurtiefe [µm]					Bemerkungen
		Art	Menge [Gew. %]	21,5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz		
Vergleichsbsp. 1	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	ohne Ei- senoxid	–	–	–	–	–	keine Lasergravur möglich, nur Blasen	
Vergleichsbsp. 2	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	Al ₂ O ₃	10%	–	–	–	–	nur Blasen, Schwarzfärbung	
Vergleichsbsp. 3	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	Al(OH) ₃	10%	–	–	–	–	nur Blasen, Schwarzfärbung	
Vergleichsbsp. 4	kaltvernetzend (RTV-1), Elastosil® E 41	TiO ₂	10 %	69	290	330	390		
Vergleichsbsp. 5	Naturkautschuk, unvernetzt	Ruß	15 %	44	260	300	370	Schmelzränder	
Vergleichsbsp. 6	Naturkautschuk, vernetzt	Ruß	15 %	28	250	330	390	Schmelzränder	
Vergleichsbsp. 7	SIS-Blockcopolymer (Kraton® 1161)	Ruß	10 %	30	390	520	610	Schmelzränder	

Tabelle 2: Ergebnisse der Vergleichsversuche

[0069] Die Versuche zeigen, daß sich Eisenoxide enthaltende Aufzeichnungsmaterialien besser mit Lasern gravieren lassen, als solche ohne Eisenoxide. Siliconkautschuk ohne Füllstoffe läßt sich überhaupt nicht mit Lasern gravieren. Schon geringe Mengen an Eisenoxiden erhöhen die Gravierbarkeit durch Laser erheblich. Farblose Aluminiumoxide oder Aluminiumoxidhydrate verbessern zwar die Absorption von Laserstrahlung deutlich, aber es wird kein gutes Druckrelief erhalten. Platten mit TiO_2 sind lasergravierbar, aber die Ergebnisse sind deutlich schlechter als bei der Verwendung von Eisenoxiden.

[0070] Rußgefüllte Elastomere wie Naturkautschuk oder SIS-Blockcopolymere gemäß dem Stand der Technik lassen sich zwar mit Lasern gravieren, die Ergebnisse sind aber schlechter als bei den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien. Nachteilig sind insbesondere die dabei auftretenden Schmelzränder.

[0071] Hingegen zeigt Ruß als alleiniger Absorber in Siliconkautschuken gute Ergebnisse.

Patentansprüche

1. Lasergravierbares Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckplatten, umfassend

- einen dimensionsstabilen Träger,
- eine lasergravierbare Aufzeichnungsschicht umfassend mindestens ein polymeres Bindemittel und mindestens einen Absorber für Laserstrahlung, sowie
- optional eine Deckfolie,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polymeren Bindemittel um einen Siliconkautschuk und bei dem Absorber um einen eisenhaltigen, anorganischen Feststoff und/oder um Ruß handelt.

2. Lasergravierbares Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Absorber um ein Eisen-Metallpigment handelt.

3. Lasergravierbares Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Absorber um ein Eisenoxid ausgewählt aus der Gruppe von FeOOH , Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 handelt.

4. Lasergravierbares Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht weitere anorganische Füllstoffe umfasst.

5. Lasergravierbares Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial eine zusätzliche Oberschicht auf der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht umfasst.

6. Lasergravierbares Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial eine zusätzliche Unterschicht zwischen dem Träger und der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht umfasst.

7. Verfahren zur Herstellung von Reliefdruckplatten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man optional die Deckfolie eines lasergravierbaren Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 5 entfernt und mittels eines Lasers ein Relief in das Aufzeichnungsmaterial eingraviert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases arbeitet.

9. Reliefdruckplatte umfassend

- einen dimensionsstabilen Träger und
- ein druckendes Relief umfassend mindestens ein polymeres Bindemittel und mindestens einen Absorber für Laserstrahlung,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polymeren Bindemittel um einen Siliconkautschuk und bei dem Absorber um einen eisenhaltigen, anorganischen Feststoff und/oder um Ruß handelt.

Claims

1. A laser-engrivable recording material for producing a relief printing plate, comprising
 - a dimensionally stable support,
 - a laser-engrivable recording layer comprising at least one polymeric binder and at least one absorber for laser radiation, and
 - optionally a cover sheet,
 wherein said polymeric binder is a silicone rubber and said absorber is a ferrous inorganic solid and/or carbon black.
2. A laser-engrivable recording material as claimed in claim 1, wherein said absorber is a metal iron pigment.
3. A laser-engrivable recording material as claimed in claim 1, wherein said absorber is an iron oxide selected from the group consisting of FeOOH , Fe_2O_3 or Fe_3O_4 .
4. A laser-engrivable recording material as claimed in any of claims 1 to 3, wherein said recording layer comprises further inorganic fillers.
5. A laser-engrivable recording material as claimed in any of claims 1 to 4, which comprises an additional top layer on the laser-engrivable recording layer.
6. A laser-engrivable recording material as claimed in any of claims 1 to 5, which comprises an additional bottom layer between the support and the laser-engrivable recording layer.
7. A process for producing a relief printing plate, which comprises optionally removing the cover sheet of a laser-engrivable recording material as claimed in any of claims 1 to 5 and engraving a relief into said recording material using a laser.
8. A process as claimed in claim 7, which is conducted in the presence of an oxygen-containing gas.
9. A relief printing plate comprising
 - a dimensionally stable support, and
 - a printing relief comprising at least one polymeric binder and at least one absorber for laser radiation,
 wherein said polymeric binder comprises a silicone rubber and said absorber comprises a ferrous inorganic solid and/or carbon black.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement pouvant être gravé au laser pour la production de plaques d'impression en relief, comprenant
 - un support stable en dimensions,
 - une couche d'enregistrement pouvant être gravée au laser, contenant au moins un liant polymère et au moins un absorbeur pour rayonnement laser, ainsi que
 - en option, une feuille de revêtement,
 caractérisé par le fait qu'il s'agit pour le liant polymère d'un caoutchouc de silicone et pour l'absorbeur d'un solide inorganique, contenant du fer et/ou de noir de fumée.
2. Matériau d'enregistrement pouvant être gravé au laser selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il s'agit pour l'absorbeur d'un pigment métallique de fer.
3. Matériau d'enregistrement pouvant être gravé au laser selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il s'agit pour l'absorbeur d'un oxyde de fer choisi dans le groupe de FeOOH , Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 .

4. Matériau d'enregistrement pouvant être gravé au laser selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** la couche d'enregistrement comporte d'autres matières de charge inorganiques.

5. Matériau d'enregistrement pouvant être gravé au laser selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé par le fait que** le matériau d'enregistrement comporte une couche supérieure additionnelle sur la couche d'enregistrement pouvant être gravée au laser.

6. Matériau d'enregistrement pouvant être gravé au laser selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait que** le matériau d'enregistrement comporte une couche inférieure additionnelle entre le support et la couche d'enregistrement pouvant être gravée au laser.

7. Procédé pour la production de plaques de gravure en relief, **caractérisé par le fait qu'on** enlève en option la feuille de revêtement d'un matériau d'enregistrement pouvant être gravé au laser selon l'une des revendications 1 à 5 et on grave au moyen d'un laser un relief dans le matériau d'enregistrement.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé par le fait qu'on** opère en présence d'un gaz contenant de l'oxygène.

9. Plaque de gravure en relief contenant

- un support stable en dimensions et
- un relief imprimant contenant au moins un liant polymère et au moins un absorbeur pour rayonnement laser,

caractérisé par le fait qu'il s'agit pour le liant polymère d'un caoutchouc de silicone et pour l'absorbeur d'un solide inorganique, contenant du fer et/ou de noir de fumée.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.